

**PRODUCTION OF COMPOUND OF 2-OXETANONES**

**Patent number:** JP9169753'  
**Publication date:** 1997-06-30  
**Inventor:** HATTORI NORIKAZU; NISHIDA HARUO  
**Applicant:** TOKUYAMA CORP  
**Classification:**  
- **international:** C07D305/12; B01J31/12; B01J31/22  
- **european:**  
**Application number:** JP19950332967 19951221  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP9169753**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the formation of by-products and stably obtain a 2-oxetanones compound useful as a raw material for chemicals, polymers, especially a biodegradable polypropiolactone, etc., in high selectivity by passing an oxirane compound and carbon monoxide through a specific catalyst, bringing the compound and carbon monoxide into contact with the catalyst to react the compound with carbon monoxide.

**SOLUTION:** (B) A compound of formula I (R1 and R4 are each H or a hydrocarbon group) (e.g. ethylene oxide, propylene oxide or styrene oxide), etc., and (C) carbon monoxide are passed through (A) a cobalt-based catalyst (e.g. a catalyst obtained by carrying dicobalt octacarbonyl, cobalt nitrate or cobalt acetate onto a support such as silica gel, alumina or zeolite and heat-treating the material under atmosphere such as hydrogen, nitrogen or carbon monoxide) and brought into contact with the catalyst to react the compound of formula I with carbon monoxide and obtain the objective compound such as a compound of formula II or formula III (e.g. 2-oxetane, 4-methyl-2-oxetane or 4 phenyl-2 oxetanone).

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169753

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F.I.	技術表示箇所
C 0 7 D 305/12			C 0 7 D 305/12	
B 0 1 J 31/12			B 0 1 J 31/12	X
31/22			31/22	X
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-332967	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月21日	(72) 発明者	服部 憲和 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	西田 治男 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54) 【発明の名称】 2-オキセタノン類化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 2-オキセタノン類化合物を安定的に高選択率で単離して得る方法を提供する。

【解決手段】 エチレンオキサイド等のオキシラン化合物と一酸化炭素を混合したものを、ジコバルトオクタカルボニル等のコバルト化合物を用いて調製したコバルト系触媒に流通下接触させて反応させ、2-オキセタノン等の2-オキセタノン類化合物を高選択率で得る2-オキセタノン類化合物の製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシラン化合物と一酸化炭素とをコバルト系触媒に流通下接触させて反応させることを特徴とする2-オキセタノン類化合物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コバルト系触媒を用いた流通式反応による2-オキセタノン類の製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】最もよく知られている2-オキセタノン類化合物の製造方法は、ケテン類とアルデヒド類をフリーデル・クラフツ系触媒の存在下に反応させるものである。しかし、ケテン類及びアルデヒド類自体が純度の高いものを得ることが困難な場合が多く、しかも共に反応性が高いために、得られた2-オキセタノン類化合物中には多量且つ多種類の副生成物が混入するという問題があった。副生成物としては、酢酸、アクリル酸、3-ヒドロキシプロピオン酸等のカルボン酸類及びそれらの酸無水物が主であり、これらは2-オキセタノン類化合物を重合する場合に、著しい重合阻害作用を示す。

【0003】英国特許i020575号公報には、エチレンオキシドと一酸化炭素を、ジコバルトオクタカルボニル触媒存在下に、100度、100～300気圧でバッチ式反応を行うことにより、主成分として2-オキセタノンのオリゴマーを得ており、この生成物中に2-オキセタノンも存在していることが述べられている。

【0004】また、特開平6-65223号公報には、コバルト源とヒドロキシ置換ピリジン化合物とからなる触媒系を用いて、バッチ式反応でオキシラン化合物を一酸化炭素によってカルボニル化する事により、高収率で

2-オキセタノン類化合物を得る技術が示されている。しかし、使用した触媒系中のヒドロキシ置換ピリジン化合物が、生成した2-オキセタノン類化合物の重合開始剤として作用するため、生成した2-オキセタノン類化合物は、生成とともに即座に重合してしまうことが明細書に明記されている。従ってこの触媒系において均一系液相バッチ式反応で行う限り、2-オキセタノン類化合物を重合する前に単離する事は不可能である。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、2-オキセタノン類化合物を、副生成物をほとんど含まない状態で、選択的に単離し得る製造方法を提供するものである。

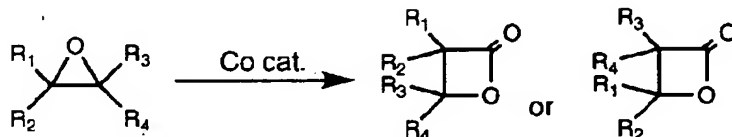
##### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、流通法を採用し、触媒との接触時間を短くすると、2-オキセタノン類化合物を副生成物をほとんど含まない状態で単離し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、オキシラン化合物と一酸化炭素とをコバルト系触媒に流通下接触させて反応させることを特徴とする2-オキセタノン類化合物の製造方法である。

【0007】本発明は、流通下に下記式で示される接触反応を行わせることを特徴としている。こうすることにより、触媒活性点上で生成した2-オキセタノン類化合物を速やかに触媒層から脱離することができ、その結果として2-オキセタノン類化合物を単離することができる。また、副反応も抑えられるため、得られる2-オキセタノン類化合物中に不純物は極めて少なくなる。

##### 【0008】

##### 【化1】



##### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明におけるオキシラン化合物とは、その構造中に三員環エーテル構造を少なくとも1個含有する化合物であれば、特に制限されない。好ましく使用されるオキシラン化合物を例示するならば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブテンオキシド、2-ブテンオキシド、スチレンオキシド、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシオクタン、シクロヘキセンオキシド、グリシジルメチルエーテル、グリシジルメタクリレート、及びエピクロロヒドリン等が挙げられる。これらの中でも反応性が特に優れているものとして、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びスチレンオキシドがより好ましく用いられる。

【0010】本発明におけるコバルト系触媒は、コバルトを含有してなる化合物（コバルト源ともいう）を原料として調製された触媒なら特に制限されない。このコバルト源としては、ジコバルトオクタカルボニル、硝酸コバルト、塩化コバルトのような無機化合物、あるいは酢酸コバルトやコバルトのアセチルアセトネート錯体などのような有機金属化合物などが挙げられる。この中でも特に、ジコバルトオクタカルボニル、硝酸コバルト、及び酢酸コバルトなどが好適に用いられる。これらをそのまま触媒として使用することも可能であるが、該コバルト系触媒は流通式反応に使用する触媒なので反応条件下で固体として存在することが好ましく、そのため、通常含浸法などによって、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト、シリカアルミナ、ジルコニア、或いは不活性ガラ

ス等の何らかの担体上に担持したものが好適である。更にこれらのコバルト源及び担体上に担持したものを、窒素や水素、或いは一酸化炭素等の各種ガス雰囲気下で加熱処理等を施したのも用いられる。なお、コバルト系触媒の調製に当たっては、コバルト源に加えて、反応活性を向上させる助触媒となり得る化合物を混入して使用することもできる。好適に用いられる助触媒としては、ヒドロキシ置換ピリジン系化合物が挙げられる。

【0011】本発明におけるコバルト系触媒上のコバルト濃度は、特に限定されないが、転化率と選択率のバランスを考慮すると、触媒1ml当たり0.01~10mmol原子量であることが好ましく、0.1~5mmol原子量であることがより好ましい。コバルト濃度が触媒1ml当たり0.01mmol原子量未満の場合は、高い転化率を得るためには触媒を多量に充填しなければならず、工業的に不利な場合がある。また、コバルト濃度を触媒1ml当たり10mmol原子量を越えても、コバルトを多量に使用したことによる効果は少ない。

【0012】本発明の製造方法の実施態様については特に限定されないが、一般的な方法を例示すれば次に述べる通りである。即ち、コバルト系触媒を充填した反応管を所定の反応温度に加温し、そこへオキシラン化合物と一酸化炭素を一定比率で混合した原料を所定の流速で供給し、触媒層において反応させる。触媒層を通過した反応混合物から未反応の原料オキシラン化合物及び一酸化炭素を除去することにより、2-オキセタノン類化合物を得る。必要があればその後2-オキセタノン類化合物を蒸留精製しても良い。

【0013】本発明の製造方法において、オキシラン化合物は一酸化炭素と混合され、原料混合体として触媒層へと供給される。オキシラン化合物と一酸化炭素はモル比1:1で反応し、2-オキセタノン類化合物を生成するが、原料混合体中での混合比は、必ずしも1:1にする必要はなく、一酸化炭素を過剰にした方が収率は向上する。好ましい混合比はオキシラン化合物に対して一酸化炭素が1~50倍、より好適には1~20倍である。1倍を下回る場合は転化率及び選択率が低くなり、50倍を越える場合はオキシラン化合物が希釈され過ぎるために転化率は下がる傾向がある。なお、触媒層通過後に、過剰分の一酸化炭素及び未反応のオキシラン化合物は、生成物と分離し、必要ならば精製し、再度反応原料として使用することができる。

【0014】本発明の製造方法において、反応原料と触媒の接触時間は特に限定されないが、転化率と選択率のバランスを考慮すると、0.01~30秒の範囲が好適である。更に接触時間が0.1~10秒の範囲の場合には、高転化率と高選択率が同時に実現され、特に好適である。ここで接触時間とは、原料が触媒層の中を通過するために要する時間である。例えば触媒層がXmlの容積であり、原料混合物が毎秒Ymlの流速で供給されている場合、接

触時間は $X/Y$ 秒と表される値である。この接触時間は、転化率と選択率に影響する重要な要素であり、原料混合体の供給速度、触媒のコバルト濃度、及び触媒使用量によって制御することができる。

【0015】本発明における接触反応は比較的穏やかな条件で進行させることが好ましい。反応温度は特に限定されないが、転化率と選択率のバランスから20~120度が好ましく、40~80度がより好ましい。反応圧は大気圧~50気圧が好ましく、大気圧~30気圧がより好ましい。50気圧を越える場合は、装置の構造上、コスト的に不利になる場合がある。

【0016】

【発明の効果】2-オキセタノン類化合物は極めて反応性に富むため、様々な薬品類の原料や、ポリマーの単量体として有用である。特に2-オキセタノンは生分解性プラスチックであるポリプロピオラクトンの原料単量体として非常に重要である。

【0017】本発明によって、2-オキセタノン類化合物を、安定的に高選択率で単離することができる。

【0018】

【実施例】本発明を、実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】実施例1

ジコバルトオクタカルボニル1gを粒径0.8mm、表面積0.65cm<sup>2</sup>/gの不活性ガラス粒子7g(5ml)に担持したもの(コバルト濃度1.2mmol原子量/ml)をステンレス製反応管に充填し、一酸化炭素10気圧雰囲気下で100度で2時間処理することにより、触媒を調製した。ここに、エチレンオキシドと一酸化炭素を1:10の比率で混合した原料を流通させた。反応温度は60度、反応圧は10気圧、接触時間は1.5秒で行った。得られた生成物は高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーによって分析した。その結果、エチレンオキシドに対する転化率は30%、反応管より出てきた反応混合物は、原料の他は2-オキセタノンのみであり、その他の副生成物は検出されなかった。

【0020】実施例2

ジコバルトオクタカルボニル1gを粒径75~500μm、表面積500m<sup>2</sup>/gのシリカゲル粒子3.5g(6.5ml)に担持したもの(コバルト濃度0.9mmol原子量/ml)をステンレス製反応管に充填し、一酸化炭素10気圧雰囲気下で100度で2時間処理することにより、触媒を調製した。ここに、プロピレンオキシドと一酸化炭素を1:10の比率で混合した原料を流通させた。反応温度は60度、反応圧は10気圧、接触時間は0.5秒で行った。得られた生成物は高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーによって分析した。その結果、プロピレンオキシドに対する転化率は25%、反応管より出てきた反応混合物中の4-メチル-2-オキセタノンの選択率は100%であり、そ

の他の副生成物は検出されなかった。

### 【0021】実施例3

酢酸コバルト1gを粒径100~300 $\mu$ m、表面積200m<sup>2</sup>/gの活性アルミナ粒子3.5g (5.2ml) に担持したもの (コバルト濃度1.1mmol原子量/ml) をステンレス製反応管に充填し、一酸化炭素10気圧雰囲気下で100度で2時間処理することにより、触媒を調製した。ここに、スチレンオキシドと一酸化炭素を1:10の比率で混合した原料を流通させた。反応温度は60度、反応圧は10気圧、接触時間は8秒で行った。得られた生成物は高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーによって分析した。その結果、スチレンオキシドに対する転化率は21%、反応管より出てきた反応混合物中の4-フェニル-2-オキセタノンの選択率は100%であり、その他の副生成物

は検出されなかった。

### 【0022】実施例4~17

ジコバルトオクタカルボニル1gを粒径0.8mm、表面積0.65cm<sup>2</sup>/gの不活性ガラス粒子7g (5ml) に担持したもの (コバルト濃度1.2mmol原子量/ml) をステンレス製反応管に充填し、一酸化炭素10気圧雰囲気下で100度で2時間処理することにより、触媒を調製した。ここに、エチレンオキシドと一酸化炭素の混合物を、表1に示す条件で流通させた。得られた生成物は高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーによって分析した。その結果を表1に併せて示す。

### 【0023】

【表1】

実施例 No.	CO/E <sup>o</sup> 比	反応温度 (°C)	反応圧 (atm)	接触時間 (S)	転化率** (%)	選択率(%)	
						2-材料/1	その他
4	1	80	30	0.2	25	100	0
5	10	60	10	3.0	35	100	0
6	20	40	1	8.0	32	100	0
7	40	30	1	8.0	22	100	0
8	10	100	40	0.2	17	98	2
9	10	60	10	0.05	11	100	0
10	10	60	10	20.0	31	93	7
11	0.5	60	10	3.0	6	100	0
12	100	60	10	3.0	8	83	17
13	10	10	10	3.0	5	100	-
14	10	150	10	3.0	27	21	79
15	10	60	70	3.0	5	100	0
16	10	60	10	0.001	7	100	0
17	10	60	10	100.0	36	49	51

\* ...エチレンオキシドに対する一酸化炭素のモル比

\*\*...エチレンオキシドの転化率